

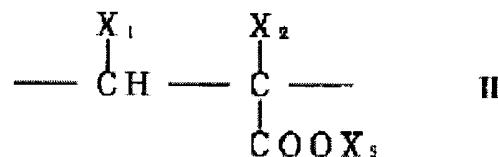
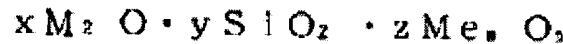
## DETERGENT COMPOSITION

**Patent number:** JP6116592  
**Publication date:** 1994-04-26  
**Inventor:** KURODA MUTSUMI; others: 01  
**Applicant:** KAO CORP  
**Classification:**  
 - international: C11D3/12; C01B33/34; C11D3/37  
 - european:  
**Application number:** JP19920297851 19921008  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP6116592

**PURPOSE:** To obtain a detergent composition suitable for concentration, having excellent cleanability to mud stain, comprising a surfactant, an inorganic ion exchanger having excellent ion exchange capacity, alkali ability and water solubility resistance and a specific (co)polymer.

**CONSTITUTION:** A detergent composition comprises (A) a surfactant selected from an anionic surfactant, nonionic surfactant, cationic surfactant or ampholytic surfactant, (B) 0.5-70wt.% inorganic ion exchanger which is a crystalline silicate of formula I (M is H or element of group Ia of the periodic table; Me is an element of group IIa, IIb, IIIa, IVa or VIII of the periodic table; y/x:0.5-2.0; z/x:0.01-1.0; n/m:0.5-2.0) and has at least 100mg CaCO<sub>3</sub>/g or more ion exchange capacity and/or its hydrate and (C) 0.2-8wt.% (co)polymer having a repeating unit of formula II [X<sub>1</sub> is methyl, H or COOX (X<sub>3</sub> is H, alkali metal, etc.); X<sub>2</sub> is methyl, H or OH] and 800-1,000,000 weight-average molecular weight (e.g. Na salt of maleic acid/acrylic acid copolymer).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

### Reference 3

(11) Publication number : 06-116592  
(43) Date of publication of application : 26.04.1994

(51) Int.Cl. C11D 3/12  
C01B 33/34  
C11D 3/37

(21) Application number : 04-297851  
(22) Date of filing : 08.10.1992

(71) Applicant : KAO CORP  
(72) Inventor : KURODA MUTSUMI  
TSUMADORI MASAKI

#### **(54) DETERGENT COMPOSITION**

##### **(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a detergent composition suitable for concentration, having excellent cleanability to mud stain, comprising a surfactant, an inorganic ion exchanger having excellent ion exchange capacity, alkali ability and water solubility resistance and a specific (co) polymer.

**CONSTITUTION:** A detergent composition comprises (A) a surfactant selected from an anionic surfactant, nonionic surfactant, cationic surfactant or ampholytic surfactant, (B) 0.5-70wt.% inorganic ion exchanger which is a crystalline silicate of formula I (M is H or element of group Ia of the periodic table; Me is an element of group IIa, IIb, IIIa, IVa or VII of the periodic table; y/x:0.5-2.0; z/x:0.01-1.0; n/m:0.5-2.0) and has at least 100mg CaCO<sub>3</sub>/g or more ion exchange capacity and/or its hydrate and (C) 0.2-8wt.% (co)polymer having a repeating unit of formula II [X<sub>1</sub> is methyl, H or COOX (X<sub>3</sub> is H, alkali metal, etc.); X<sub>2</sub> is methyl, H or OH] and 800-1,000,000 weight-average molecular weight (e.g. Na salt of maleic acid/acrylic acid copolymer).

##### **Details:**

The copolymer (C) may be polymer or copolymer of acrylic acid, maleic acid etc. Comonomer can be isoprene, vinyl acetate, etc.

##### **Examples**

Table 1 shows detergents prepared by mixing components shown in Table 1 in which  
polymer A: sodium polyacrylate  
polymer B: sodium salt of maleic/acrylic (30/70) copolymer ( $M = 70,000$ )  
polymer C: sodium salt of maleic/isobutylic (50/50) copolymer ( $M = 10,000$ )  
polymer D: sodium salt of maleic/methacrylic (70/30) copolymer ( $M = 50,000$ )  
polymer E: sodium salt of maleic/vinyl acetate (50/50) copolymer ( $M = 7,000$ )

	Example						Compa. Example		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
LAS-Na(C12-14)	25	25	25	16	27	25	25	25	25
AS-Na (C12-18)	7	7	7	—	—	—	7	7	7
AOS-K (C12-18)	—	—	—	16	—	—	—	—	—
$\alpha$ -SPE Na(C14-18)	—	—	—	—	5	—	—	—	—
zeolite	—	—	—	—	—	—	—	30	30
ion exchanger A	80	30	30	—	—	—	30	—	—
B	—	—	—	30	—	—	—	—	—
C	—	—	—	—	30	—	—	—	—
D	—	—	—	—	—	30	—	—	—
soda	残部	4	4	4	4	4	4	4	4
soda (JIS2)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
polymer A	3	—	—	3	3	3	—	3	—
B	—	—	3	—	—	—	—	—	—
C	—	—	—	3	—	—	—	—	—
water	5	5	5	5	5	5	5	5	5
(%)	60.1	60.1	60.8	58.9	58.8	59.2	55.6	59.1	54.0

LAS-Na :

AS-Na :

AOS-K :  $\alpha$  —

$\alpha$ -SPE Na :  $\alpha$  —

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116592

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

C 11 D 3/12

C 01 B 33/34

C 11 D 3/37

識別記号 庁内整理番号

Z 6750-4G

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全8頁)

(21)出願番号	特願平4-297851	(71)出願人 000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成4年(1992)10月8日	(72)発明者 黒田 瞳 和歌山県和歌山市舟津町2-11-3 (72)発明者 妻島 正樹 和歌山県和歌山市雜賀崎6-23 (74)代理人 弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 洗浄剤組成物

(57)【要約】

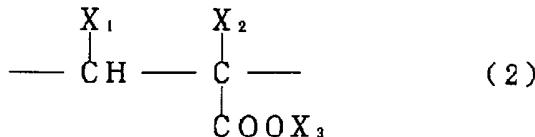
【構成】 (a) 界面活性剤、(b) 一般式(1)、 $xM_{zO \cdot ySiO_2 \cdot zMe_xO_n}$ で表される組成からなる結晶性珪酸塩であって、少なくとも100mgCaCO<sub>3</sub>/g以上のイオン交換容量を有する無機イオン交換体および/またはその水和物、および(c) 一般式(2)で表される繰り返し単位を有する重合体あるいは共重合体を含有する洗浄剤組成物。

【効果】 本発明の洗浄剤組成物は、イオン交換能とアルカリ性に優れるとともに、耐水溶性を有する無機イオン交換体を含有するため濃縮化に適しており、特に泥汚れに対する洗浄性に優れるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) 界面活性剤、(b) 一般式  
 $(1) \text{, } xM_2\text{O} \cdot ySiO_2 \cdot zMe\text{O}_n$

(但し、Mは水素または周期表のIa族元素を、Meは周期表のIIa, IIb, IIIa, IVaもしくはVIII族元素を示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.0$ ,  $z/x = 0.01 \sim 1.0$ ,  $n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。) で表される組成\*



(式中、 $X_1$  はメチル、Hまたは $\text{COO} \text{X}_3$  を、 $X_2$  はメチル、HまたはOHを、 $X_3$  はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 $\text{NH}_4$  またはエタノールアミンを示す。) を含有する洗浄剤組成物。

【請求項2】 界面活性剤が陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選択される一種以上である請求項1記載の洗浄剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、無機イオン交換体を含有する洗浄剤組成物に関する。さらに詳しくは、イオン交換能とアルカリ能にすぐれ耐水溶性を有する無機イオン交換体と特定の重合体あるいは共重合体を含有する洗浄剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術・発明が解決しようとする課題】 洗浄剤に配合するビルダーには、現在までに多くのキレート剤、イオン交換体、沈澱剤、分散剤等が報告されている。近年、トリポリ磷酸塩は、湖沼等の閉鎖系水域の富栄養化への懸念から使用が減少し、特開昭50-12381号公報、特開昭51-12805号公報に代表される結晶性アルミノ珪酸塩が多く用いられている。またその他にも、特開昭60-239320号公報、特開平3-93649号公報には、イオン交換性の珪酸ナトリウムの使用が提案されており、また特公昭61-59245号公報には珪酸カルシウムアルカリ水和物、DD-279234A1公報にはマグネシウム含有シリケートが開示されている。

【0003】 しかしながら、これらのビルダーは耐水溶性が充分でないためイオン交換能が充分とはいえないかった。また近年、洗浄剤の使用者の便利性の追求から洗浄※

\*からなる結晶性珪酸塩であって、少なくとも100mg  $\text{CaCO}_3/g$  以上のイオン交換容量を有する無機イオン交換体および/またはその水和物、および(c) 一般式(2)で表される繰り返し単位を有する重合体あるいは共重合体

## 【化1】

※剤の濃縮高密度化が進められており、洗浄剤に使用されるビルダーは結晶性アルミニノ珪酸塩のようなイオン交換能のみの単機能のものに代わって、洗浄剤配合の濃縮化に適した多機能のものが当業界で求められている。

【0004】一方、家庭等において行われる洗濯において、洗浄中に一旦洗浄物から脱落した泥汚れが、洗浄物へ再付着して洗浄物を再汚染するといった問題が指摘されている。

【0005】従つて、本発明の目的は、上記の課題を解決すべく、濃縮化に適するとともに、特に泥汚れに対する洗浄性に優れた洗浄剤組成物を提供する事にある。

## 【0006】

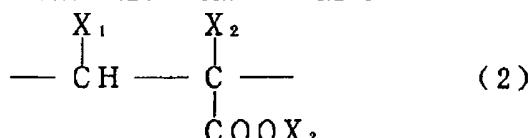
【課題を解決するための手段】 本発明者らは前記課題を解決するために観察研究を重ねた結果、特定の組成からなる新規な無機イオン交換体および特定の重合体あるいは共重合体を配合した洗浄剤組成物が、泥汚れに対する洗浄性に優れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明の要旨は、(a) 界面活性剤、(b) 一般式(1)、 $xM_2\text{O} \cdot ySiO_2 \cdot zMe\text{O}_n$

(但し、Mは水素または周期表のIa族元素を、Meは周期表のIIa, IIb, IIIa, IVaもしくはVIII族元素を示し、 $y/x = 0.5 \sim 2.0$ ,  $z/x = 0.01 \sim 1.0$ ,  $n/m = 0.5 \sim 2.0$ である。) で表される組成からなる結晶性珪酸塩であって、少なくとも100mg  $\text{CaCO}_3/g$  以上のイオン交換容量を有する無機イオン交換体および/またはその水和物、および(c) 一般式(2)で表される繰り返し単位を有する重合体あるいは共重合体

## 【0008】

## 【化2】



【0009】 (式中、 $X_1$  はメチル、Hまたは $\text{COO} \text{X}_3$  を、 $X_2$  はメチル、HまたはOHを、 $X_3$  はH、アル

カリ金属、アルカリ土類金属、NH<sub>4</sub> またはエタノールアミンを示す。) を含有する洗浄剤組成物に関する。

【0010】本発明において無機イオン交換体とは、カチオン交換能を有する無機物質をいい、本発明における無機イオン交換体は、その組成が一般式 (1) 、  $xM_2O \cdot ySiO_2 \cdot zMe_O$  で表される結晶性珪酸塩である。但し、Mは水素または周期表のIa族元素を、Meは周期表のIIa, IIb, IIIa, IVaまたはVIII族元素を示し、y/x = 0.5 ~ 2.0, z/x = 0.01 ~ 1.0, n/m = 0.5 ~ 2.0 である。

【0011】ここで、Mは水素又は周期表のIa族元素から選ばれ、Ia族元素としてはNa、K等が挙げられる。これらは単独あるいは例えばNa<sub>2</sub>OとK<sub>2</sub>Oとが混合してM<sub>2</sub>O成分を構成していてもよい。Meは周期表のIIa, IIb, IIIa, IVaまたはVIII族元素から選ばれ、例えばMg、Ca、Zn、Y、Ti、Zr、Fe等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、資源及び安全上の点から好ましくはMg、Ca、Feである。また、これらは単独あるいは2種以上混合していてもよく、例えばMgO、CaOなどが混合してMe<sub>n</sub>O<sub>m</sub>成分を構成していてもよい。また、本発明における無機イオン交換体においては、水和物であってもよく、この場合の水和量はH<sub>2</sub>Oのモル量換算として通常0~20である。

【0012】また、一般式 (1) においてy/xが0.5~2.0であり、好ましくは1.0~1.8である。y/xが0.5未満では耐水溶性が不十分であり、2.0を越えると、イオン交換能が低くなり、イオン交換体として不十分である。z/xは0.01~1.0であり、好ましくは0.02~0.9である。z/xが0.01未満では耐水溶性が不十分であり、1.0を越えるとイオン交換能が低くなり、イオン交換体として不十分である。x, y, zは前記のy/xおよびz/xに示されるような関係であれば、特に限定されるものではない。なお、前記のようにxM<sub>2</sub>Oが例えばx'Na<sub>2</sub>O + x"K<sub>2</sub>Oとなる場合は、xはx' + x"となる。このような関係は、zM<sub>n</sub>O<sub>m</sub>成分が2種以上のものからなる場合におけるzにおいても同様である。また、n/m = 0.5~2.0は、当該元素に配位する酸素イオン数を示し、実質的には0.5、1.0、1.5、2.0の値から選ばれる。

【0013】本発明における無機イオン交換体は、前記の一般式 (1) に示されるようにM<sub>2</sub>O、SiO<sub>2</sub>、Me<sub>n</sub>O<sub>m</sub>の三成分よりなっている。したがって、本発明における無機イオン交換体を製造するには、その原料として各成分が必要になるが、本発明においては特に限定されることなく公知の化合物が、適宜用いられる。例えば、M<sub>2</sub>O成分、Me<sub>n</sub>O<sub>m</sub>成分としては、各々の当該元素の単独あるいは複合の酸化物、水酸化物、塩類、当該元素含有鉱物が用いられる。具体的には例えば、M<sub>2</sub>O

O成分の原料としては、NaOH、KOH、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>等が、Me<sub>n</sub>O<sub>m</sub>成分の原料としては、CaCO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、MgO、ZrO<sub>2</sub>、ドロマイド等が挙げられる。SiO<sub>2</sub>成分としてはケイ石、カオリソ、タルク、溶融シリカ、珪酸ソーダ等が用いられる。

【0014】本発明における無機イオン交換体の調製方法は、目的とする無機イオン交換体のx, y, zの値となるように所定の量比で上記の原料成分を混合し、通常

10 300~1500℃、好ましくは500~1000℃、さらに好ましくは600~900℃の範囲で焼成して結晶化させる方法が例示される。この場合、加熱温度が300℃未満では結晶化が不十分で耐水溶性に劣り、1500℃を越えると粗大粒子化しイオン交換能が低下する。加熱時間は通常0.1~24時間である。このような焼成は通常、電気炉、ガス炉等の加熱炉で行う事ができる。また、焼成後、必要に応じて粉碎し所定の粒度に調整される。粉碎機としては例えばポールミル、ローラーミル等を用いてなされる。

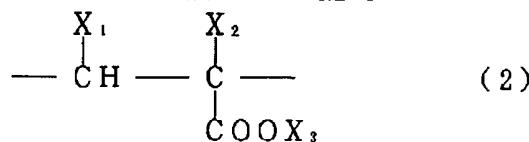
20 【0015】また本発明における無機イオン交換体の水和物を調製するには、公知の方法により容易に行う事ができ、特に制限されるものではない。例えば、前記のようにして得られた無機イオン交換体の無水物をイオン交換水に懸濁して水和させ、乾燥せしめて粉末化する方法が挙げられる。

【0016】このようにして得られた本発明における無機イオン交換体またはその水和物は、イオン交換容量として少なくとも100mg CaCO<sub>3</sub>/g以上、好ましくは200~600mg CaCO<sub>3</sub>/gを有するものである。また、水へのSi溶出量はSiO<sub>2</sub>換算で通常100mg/g以下であり、実質的に水に不溶である。なお、本発明において実質的に水に不溶であるとは、試料2gをイオン交換水100g中に加え、25℃で30分攪拌した場合におけるSi溶出量がSiO<sub>2</sub>換算で通常100mg/gより少ないものをいう。本発明における無機イオン交換体は、0.1重量%分散液において11以上のpHを示し、優れたアルカリ能を示す。またアルカリ緩衝効果についても、特に優れており、炭酸ソーダや通常の無定形珪酸ナトリウムと比較してもアルカリ緩衝効果が優れるものである。本発明における無機イオン交換体は、前記のように優れたイオン捕捉能、アルカリ度調整能、さらに緩衝効果を有するため、これを配合した本発明の洗浄剤組成物は、優れた洗浄性能を有するとともに、濃縮化に適している。

【0017】以上の無機イオン交換体および/またはその水和物の含有量は、全組成物中、通常0.5~70重量%、好ましくは2~60重量%である。0.5重量%未満であると、無機イオン交換体の性能が組成物として発現されず、70重量%を越えると、洗浄剤に含まれる50 他の成分の配合量が制約され、洗浄剤としての成分バラ

ンスに支障をきたす。

【0018】本発明に用いられる重合体あるいは共重合体は、一般式(2)で表される繰り返し単位を含有する\*



【0020】(式中、 $X_1$  はメチル、Hまたは $COOX_3$  を、 $X_2$  はメチル、HまたはOHを、 $X_3$  はH、アルカリ金属、アルカリ土類金属、 $NH_4$  またはエタノールアミンを示す。)

【0021】一般式(2)において、アルカリ金属としては、Na, K, Li等が挙げられ、アルカリ土類金属としては、Ca, Mg等が挙げられる。

【0022】本発明に用いられる重合体あるいは共重合体は、例えばアクリル酸、(無水)マレイン酸、メタクリル酸、 $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、およびその塩等の重合反応、または各モノマーの共重合反応、あるいは他の重合性モノマーとの共重合反応によって合成されるものである。このとき共重合に用いられる他の共重合モノマーの例としては、例えばアコニット酸、イタコン酸、シトラコン酸、フマル酸、ビニルホスホン酸、スルホン化マレイン酸、ジイソブチレン、ステレン、メチルビニルエーテル、エチレン、プロピレン、イソブチレン、ペンテン、ブタジエン、イソブレン、酢酸ビニル(及び共重合後に加水分解した場合はビニルアルコール)、アクリル酸エステル等が挙げられるが、特に限定されるものではない。なお、重合反応は特に限定されることなく、通常公知の方法を用いることができる。

【0023】本発明において上記の重合体、共重合体としては、重量平均分子量が800~100万のものが用いられ、好ましくは、5000~20万のものが用いられる。重量平均分子量が800未満であると重合体特有の本発明の効果が得られず、100万を越えると逆に重合体の影響により再汚染が起り、洗浄性能が妨げられる。

【0024】また、共重合させる場合の一般式(2)の繰り返し単位と他の共重合モノマーとの共重合率も特に限定されないが、好ましくは一般式(2)の繰り返し単位/他の共重合モノマー=1/100~90/10の範囲の共重合比率である。本発明において、上記の重合体あるいは共重合体は、全組成物中に0.2~8重量%、好ましくは1~6重量%配合される。0.2重量%未満であると本発明の効果は得られず、8重量%を越えると添加効果は飽和し、いたずらにコストを上げるだけで意味がないものとなる。

【0025】本発明に用いられる界面活性剤としては、一般的に洗浄剤に用いられるものであれば特に限定され

\*ものである。

【0019】

【化3】

るものではない。具体的には、以下に例示される陰イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤及び両性界面活性剤からなる群より選択される一種以上である。例えば、陰イオン界面活性剤の中から複数選択する場合のごとく同一種類のみから選択してもよく、また陰イオン界面活性剤と非イオン界面活性剤の中からそれぞれ選択する場合のごとく各種のものを複数選択してもよい。

【0026】陰イオン界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸塩またはエヌテル塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニル磷酸エステルまたはその塩等が例示され、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩等である。

【0027】非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビット脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレンアルキルアミン、グリセリン脂肪酸エステル、高級脂肪酸アルカノールアミド、アルキルグルコシド、アルキルアミンオキサイド等が挙げられる。このうち、特に非イオン性界面活性剤として、炭素数10~15の直鎖または分岐鎖の1級または2級アルコールのエチレンオキサイド付加物であって、平均付加モル数5~15のポリオキシエチレンアルキルエーテルを使用するのが望ましい。より好ましくは炭素数12~14の直鎖または分岐鎖の1級または2級のアルコールのエチレンオキサイド付加物であって、平均付加モル数6~10のポリオキシエチレンアルキルエーテルを使用するのが望ましい。

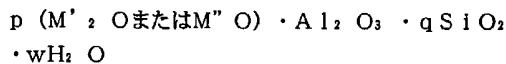
【0028】陽イオン界面活性剤としては第4アンモニウム塩等が例示される。両性界面活性剤としては、カルボキシ型またはスルホベタイン型等の両性界面活性剤が例示される。

【0029】以上の界面活性剤の含有量は、全組成物中、好ましくは1~60重量%、より好ましくは5~50

0重量%配合される。1重量%未満であると洗浄剤としての本来の性能を著しく欠くことになり、60重量%を越えると、洗浄剤に含まれる他の成分の配合量が制約され、洗浄剤としての成分バランスに支障をきたす。

【0030】本発明の洗浄剤組成物は、前記のような界面活性剤、無機イオン交換体および／またはその水和物、および重合体あるいは共重合体を含有するものであるが、本発明では更に、洗浄剤に通常配合される各種添加剤を適宜配合することができる。このような添加剤としては、例えば、次に示されるような結晶性あるいは非結晶性アルミニノ珪酸塩が挙げられる。

【0031】(1) 次式で示される結晶性アルミニノ珪酸塩



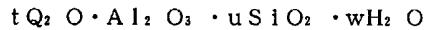
(式中、M'はアルカリ金属原子、M''はカルシウムと交換可能なアルカリ土類金属原子、p、q、wは各成分のモル数を表し、通常、0.7 ≤ p ≤ 1.5、0.8 ≤ q ≤ 6、wは任意の正数である。)

このうち、特に次式で示されるものが添加剤として好ましい。



(ここでrは1.8～3.0、w'は1～6の数を表す。)

(2) 次式で示される非結晶性アルミニノ珪酸塩



(式中、Qはナトリウム及び／またはカリウム原子を表し、t、u、wは次の数値範囲内にある各成分のモル数を表し、0.7 < t ≤ 1.2、1.6 ≤ u ≤ 2.8、wは任意の正数である。)

【0032】その他にも、例えばトリポリ磷酸塩、ビロ磷酸塩等の磷酸塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデン-1、1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、及びそれらの塩、2-ホスホノブタン-1、2-ジカルボン酸等のホスホカルボン酸の塩、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸の塩、二トリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩等のアミノポリ酢酸塩、ポリアクリル酸、ポリアコニット酸等の高分子電解質、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン等の非離解高分子、特開昭54-52196号公報記載のポリアセタールカルボン酸重合体、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩等の有機酸の塩等のビルダー及び二価金属イオン捕捉剤、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等のアルカリ剤あるいは無機電解質、特開昭60-227895号公報記載の層状珪酸塩、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース等の再汚染防止剤な

どが挙げられる。

【0033】本発明の洗浄剤組成物は、その他以下のようないい成分も含有する事ができる。例えば、プロテーゼ、リバーゼ、セルラーゼ等の酵素、パラトルエンスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、タルク、カルシウムシリケート等のケーリング防止剤、第3ブチルヒドロキシルエン、ジスチレン化クレゾール等の酸化防止剤、蛍光染料、青味付剤、香料等を含むことができるが、これらについては特に限定されず、目的に応じた配合がなされてよい。以上の本発明の洗浄剤組成物は、衣料用洗剤として効果的に使用される。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明は実施例によりなんら限定されるものではない。

【0035】尚、本実施例及び比較例における測定値は、次に示す方法により測定した。

#### (1) イオン交換能

試料0.1gを精粹し、塩化カルシウム溶液(濃度はCaCO<sub>3</sub>として1%)50ml中に加え、25°Cで60分間攪拌した後、5種C番の濾紙を用いて濾過を行う。その濾液10mlを取って濾液中のCa量をEDTA滴定により測定し、その値より試料のカルシウムイオン交換容量を求めた。

#### (2) Si溶出量

試料2gをイオン交換水100g中に加え、25°Cで30分間攪拌する。その後遠心分離を行い、その上澄みを孔サイズ0.2μmのメンプランフィルターを用いて濾過する。濾液中のSi濃度をプラズマ発光分析(ICP)により測定し、SiO<sub>2</sub>換算でSiの溶出量を求めた。

#### 【0036】調製例(無機イオン交換体)

2号珪酸ソーダ(SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O=2.5)100重量部に水酸化ナトリウム4.2重量部を加え、ホモミキサーにより攪拌を行い水酸化ナトリウムを溶解した。ここに、微分散した無水炭酸カルシウム10重量部を加え、ホモミキサーを用いて混合した。混合物をニッケル製坩堝に適量採り、700°Cの温度で、空気中1時間焼成し、急冷後得られた焼成体を粉碎して本発明における無機イオン交換体粉末Aを得た。この粉末のイオン交換能は243mg CaCO<sub>3</sub>/gと高く、かつSi溶出量は、19.7mg SiO<sub>2</sub>/gであり耐水溶性に優れたものであった。また、得られた焼成体の粉末X線(Cu Kα)回折パターンは、焼成前の混合物とは異なる回折パターンを示し、新規な結晶構造を示す物質であった。これと同様にして、表1に示す組成の無機イオン交換体粉末B、C、Dを得た。

【0037】

【表1】

9

10

	M <sub>2</sub> O	M <sub>2</sub> O <sub>n</sub>	y/x	z/x	イオン交換能 mgCaCO <sub>3</sub> /g	Si溶出量 mgSiO <sub>2</sub> /g
A	Na <sub>2</sub> O	CaO	2.0	0.2	243	19.7
B	Na <sub>2</sub> O	MgO	1.0	0.2	418	68.8
C	K <sub>2</sub> O	CaO	1.0	0.1	450	90.4
D	Na <sub>2</sub> O·H <sub>2</sub> O	CaO	1.0	0.5	230	55.5

## 【0038】実施例1～13

前記の調製例で得られた無機イオン交換体粉末A～Dを用いて、表2～4に示す組成からなる本発明の洗浄剤組成物を以下の方法により製造した。

【0039】即ち、実施例1～6、実施例11～13、比較例1～3および比較例7～9においては、無機イオン交換体以外の成分を60%固形分水性スラリーにし、これを噴霧乾燥して得られた粒子を攪拌型造粒機に入れて、更に配合量相当の無機イオン交換体A～Dを入れて造粒を行った。実施例7～10、比較例4～6においては、粉末原料を攪拌式転動造粒機に入れ、液状非イオン界面活性剤および重合体水溶液（約40重量%）を徐々に投入しながら造粒を行った。これらのようにして、平均粒径200～500μmの粉末の洗浄剤組成物を得た。

【0040】なお、重合体（共重合体）としては下記のものを使用した。

A：ポリアクリル酸ソーダ （重量平均分子量 100000）

B：マレイン酸／アクリル酸共重合体ナトリウム塩（モノマー比 30/70 重量平均分子量 70,000）

C：マレイン酸／イソブチレン共重合体ナトリウム塩（モノマー比 50/50 重量平均分子量 10,000）

D：マレイン酸／メタクリル酸共重合体ナトリウム塩（モノマー比 70/30 重量平均分子量 50,000）

E：マレイン酸／酢酸ビニル共重合体加水分解物カリウム塩（モノマー比 50/50 重量平均分子量

7,000）

## 【0041】比較例1～9

本発明における無機イオン交換体粉末および重合体を同時に用いること無く、他の条件は実施例と同様にして表2～表4に示す組成からなる洗浄剤組成物を製造した。

## 【0042】試験例1

実施例1～6、比較例1～3で得られた洗浄剤組成物を用いて、以下の条件で洗浄試験を行った。

（人工汚染布の調製）鹿沼園芸用赤玉土を120℃±5℃で4時間乾燥後、十分粉碎し、150メッシュ（100μm）の篩を通過したもの更に120℃±5℃で2時間乾燥後、土150gを1リットルのバーカレンに分散し、綿金巾#2023布をこの液に接触・ブラッシングし、分散液の除去と過剰付着汚れを脱落させ（特開昭55-26473号公報）、10cm×10cmの試験布を調製した。

（洗浄条件）2槽式洗濯機（東芝（株）製、銀河）を使用して、洗濯時間10分、温度20℃、使用水3°DH（Ca/Mg=3/1）、流水すぎ8分、洗剤濃度0.0833%で洗濯を行った。

（洗浄率の算出）原布及び洗浄前の460mμにおける反射率を自記色彩計（島津製作所製）にて測定し、次式によって洗浄率D（%）を算出した。その結果を表2に併せて示す。

$$D = (L_2 - L_1) / (L_0 - L_1) \times 100 (\%)$$

L<sub>0</sub> : 原布の反射率

L<sub>1</sub> : 洗浄前汚染布の反射率

L<sub>2</sub> : 洗浄後汚染布の反射率

## 【0043】

【表2】

11

12

	実施例						比較		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
LAS-Na(C12-14)	25	25	25	16	27	25	25	25	25
AS-Na(C12-18)	7	7	7	—	—	—	7	7	7
AOS-K(C12-18)	—	—	—	16	—	7	—	—	—
$\alpha$ -SFE Na(C14-18)	—	—	—	—	5	—	—	—	—
ゼオライト4A	—	—	—	—	—	—	—	30	30
無機イオン交換体A	30	30	30	—	—	—	30	—	—
" B	—	—	—	30	—	—	—	—	—
" C	—	—	—	—	30	—	—	—	—
" D	—	—	—	—	—	30	—	—	—
炭酸ソーダ	残部	←	←	←	←	←	←	←	←
珪酸ソーダ(JIS2号)	4	4	4	4	4	4	4	4	4
重合体A	3	—	—	3	3	3	—	3	—
" B	—	3	—	—	—	—	—	—	—
" C	—	—	3	—	—	—	—	—	—
水分	5	5	5	5	5	5	5	5	5
洗浄率(%)	60.1	60.1	60.8	58.9	58.8	59.2	55.5	59.1	54.0

LAS-Na : 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム

AS-Na : アルキル硫酸ナトリウム

AOS-K :  $\alpha$ -オレフィンスルホン酸カリウム $\alpha$ -SFE Na :  $\alpha$ -スルホ脂肪酸メチルエステルナトリウム

## 【0044】試験例2

実施例7～10、比較例4～6で得られた洗浄剤組成物を用い、洗浄条件のみを下記のように変えて、試験例1と同様に試験を行った。

(洗浄条件) 全自動洗濯機(松下電気産業(株)製、愛妻号)を使用して、温度20°C、使用水3.5°DH\*

\* (Ca/Mg=3/1)、洗剤濃度0.0833%で、

標準コースにて洗濯を行った。その結果を表3に併せて示す。

## 【0045】

【表3】

	実施例					比較		
	7	8	9	10	4	5	6	—
ポリオキシテレンアルキルエーテル	25	25	—	25	25	25	25	25
ブライマリアルコールC12 EOP=8	—	—	20	—	—	—	—	—
ポリオキシテレンアルキルエーテル	—	—	—	—	—	—	—	—
合成オキソアルコールC11-15 EOP=7	—	—	—	—	—	—	—	—
石鹼(C12-20)	1	1	0.5	1	1	1	1	1
ゼオライト4A	—	—	—	10	—	35	—	35
無機イオン交換体A	35	35	42	25	35	—	—	—
炭酸ソーダ	残部	←	←	←	←	←	←	←
非晶質シリカ	10	10	8	10	10	10	10	10
重合体D	4	—	2	4	—	4	—	—
" E	—	4	1	—	—	—	—	—
水分	5	5	5	5	5	5	5	5
洗浄率(%)	60.2	60.0	58.8	59.1	46.2	57.7	46.0	—

## 【0046】試験例3

実施例11～13、比較例7～9で得られた洗浄剤組成物を用い、洗浄条件のみを下記のように変えて、試験例1と同様に試験を行った。

(洗浄条件) 全自動洗濯機(米国Whirlpool製、Model LAS5580XT)を使用して、温度

35°C、使用水8°DH (Ca/Mg=2/1)、洗剤濃度0.1%で標準コースにて洗濯を行った。その結果を表4に併せて示す。

## 【0047】

【表4】

	実 例 11	施 例 12	例 13	比 較 例 7	較 例 8	例 9
LAS-Na	13	13	13	13	13	13
AS-Na	5	5	5	5	5	5
石けん	1	—	1	1	1	1
トリオキシチレノアルキルエーテル C12-15 EOP=8	2	2	2	2	2	2
トリポリリン酸ソーダ	—	—	10	40	40	—
炭酸ソーダ	残部	←	←	←	←	←
珪酸ソーダ (JIS 1号)	3	3	3	3	3	3
水分	5	5	5	5	5	5
無機イオン交換体 B	40	40	30	—	—	40
重合体 A	2	—	2	2	—	—
" B	—	2	—	—	—	—
洗浄率 (%)	60.2	61.1	61.5	61.8	61.6	57.4

【0048】以上の結果より、本発明の洗浄剤組成物は、本発明における無機イオン交換体および(共)重合体のいずれも用いない場合(比較例3, 6)、本発明における(共)重合体のみを用いない場合(比較例1, 4, 9)と比較して、泥汚れに対する洗浄率はかなり向上していた。また、従来より洗浄剤用イオン交換体として用いられているゼオライトと本発明における(共)重合体を用いた場合(比較例2, 5)と比較しても、泥汚れに対する洗浄率は同等ないしやや向上していた。ま

た、従来よりビルダーとして用いられているトリポリリン酸ソーダを用いた場合(比較例7, 8)と比較してもほぼ同等の洗浄率を示した。

#### 20 【0049】

【発明の効果】本発明の洗浄剤組成物は、イオン交換能とアルカリ能に優れるとともに、耐水溶性を有する無機イオン交換体を含有するため濃縮化に適しており、特に泥汚れに対する洗浄性に優れるものである。